

УДК 661:606
DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/19>

Мініна Ю.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Мініна Н.Б.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Третьяков А.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ БІОДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ СУМІШЕЙ В ПРОЦЕСІ ВЕРМІКУЛЬТИВУВАННЯ

Стаття присвячена дослідженню біопереробки полімерних відходів, що є актуальним у наш час і вимагає уважного розгляду та найшвидшого вирішення. У роботі розглядаються композиційні матеріали, а саме полімер-полімерні суміші, що складаються з природного та синтетичного полімеру. В якості природного полімеру використовується пластифікований кукурудзяний крохмаль. Він є повноцінним полімером, тобто здатен переходити у в'язкотекучий стан та може бути перероблений стандартними методами переробки синтетичних полімерів. Крохмаль та синтетичний полімер при суміщенні утворюють взаємопроникну сітчасту структуру. Створені композиційні матеріали, які містять від 95 до 90 % полісахариду і тільки 5 – 10 % синтетичного полімеру та забезпечують підвищення технологічних властивостей і здатність до біодеградації. В якості синтетичної матриці використовували сополімер етилену з вінілацетатом (EVA) та хлорований поліетилен (CPE).

Для оцінки здатності до біодеструкції полімер-полімерних сумішей на основі полісахаридів використовували такі методи дослідження, як штурм-тест ASTM 5209-91 та тестування у біогумусі. На основі проведених досліджень встановлено перспективність полімерних композитів, які здатні до біорозкладу, а також композитів, які в основному складаються з відновлюваної сировини рослинного походження. Метою роботи є розгляд проблеми надходження та накопичення відходів полімерних виробів, дослідження впливу мікроорганізмів вермікомпосту на біостійкість композиційних матеріалів.

Наразі немає методики утилізації з гарантованим біологічним розкладом, тому актуальним є вивчення умов біодеградації полімер-полімерних сумішей біологічними об'єктами, цей процес не вимагає енерго та трудовитрат і не виключає забруднення навколишнього середовища.

Ключові слова: полімери, відходи, утилізація відходів, біодеградація, сополімер етилену з вінілацетатом, хлорований поліетилен, вермікультивування.

Постановка проблеми. З початку 20 ст. використання синтетичних полімерів розвивалось бурхливими темпами, завдяки комбінації їх властивостей, а саме технологічності переробки в виробі комплексу високих експлуатаційних властивостей та довговічності. Але вже у 21 ст. їх плюси почали обернутися в негативні моменти, а саме постала проблема утилізації виробів синтетичних полімерів. Висока біостійкість полімерних відходів є глобальною проблемою у забрудненні довкілля [1]. Відомо, що біорозкладання полімерів залежить від хімічної структури матеріалу та може тривати понад сто п'ятдесят років, при цьому величезна кількість шкідливих елементів забруднює ґрунти, водойми та повітря [2]. Новітні розробки сумішей полімерних композитів містять синтетичний полімер, в об'єм якого введено при-

родний полімер або відходи сільськогосподарської та харчової промисловості. Проте їх утилізація не має чіткого опису процесу з гарантованим біологічним розкладом. Тому актуальним є вивчення умов біодеградації полімер-полімерних сумішей методом вермікультивування.

Біорозкладні пластики можна назвати «наступним кроком» у розвитку полімерних матеріалів. Потреби ринка які формуються через екологічну ситуацію, економічні аспекти у нафтопереробці – стимулюють до розробок та запровадження матеріалів, що відповідають наступним критеріям:

- можливість переробки на стандартному обладнанні для синтетичних тонажних полімерів;
- незалежність від нафтохімічної сировини;
- контрольована безпечна деградація у певних умовах при утилізації.

Під умовами утилізації мається на увазі: певна температура, вологість, наявність або відсутність УФ-випромінення, а також наявність бактерій та мікроорганізмів [3].

За походженням біорозкладні полімери можна умовно поділити на три групи [4]:

- природні полімери, або композиційні матеріали на їх основі;
- полімери, структура яких подібна до природних, тому вони здатні до біорозпаду;
- синтетичні полімери, які завдяки модифікації здатні до біорозпаду.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Незважаючи на те, що зараз на ринку біорозкладних матеріалів існує різноманітна продукція думки відносно здатності полімерів до біорозпаду і оцінка цієї властивості досить суперечливі [5].

Розроблене маркування біорозкладних матеріалів та затверджені стандарти випробувань.

DIN 54900 «Перевірка полімерів на здатність до компостування». Тест показує, чи може полімерний матеріал за умови контрольованого компостування бути біологічно розкладений або перетворений у складові компосту. Стандарт заснований на ідеї багатоступеневої схеми тестування та розділений на три частини.

1. DIN 54900-1 «Хімічна перевірка полімерів». Матеріали вважаються непридатними, якщо масова частина всіх органічних компонентів не перевищує 50%. Вміст потенційно шкідливих речовин має бути на такому низькому рівні, щоб це не перешкоджало переробці компосту.

2. DIN 54900-2 «Перевірка на повну біологічну розкладність полімерів у лабораторному досліді». Можна стверджувати про однозначне розкладання, якщо мінімум 60% органічного вуглецю переробляється протягом максимум 6 місяців.

3. DIN 54900-3 «Випробування в практичних умовах».

Досліджуваний матеріал повинен піддаватися тестуванню за вищеписаними методиками за умов, близьких до практики. Тест проводиться в біокомпості за методикою, що передбачає провітрювання та перелопачування. Зразки змішуються зі свіжими відходами і поміщаються в мішки. Вміст мішків регулярно аналізують, спочатку просіюють на 10-міліметрових ситах, потім на ситах з отворами від 10 до 5 і зрештою менше 2 мм. При цьому відсортовують і перевіряють частини біорозкладного матеріалу, що залишилися. Відсортовані частинки висушують, зважують і визначають частку органіки за допомогою про-

жарювання, при цьому може бути визначена максимальна товщина матеріалу, що розкладається.

Також для визначення здатності до біорозкладу проводять випробування в природних умовах. Згідно зі стандартами (D 3083 і D 5247-92), що регламентують методи визначення фізико-механічних властивостей (молекулярної маси, міцності і подовження) матеріалів, що зразки експонувались в ґрунті впродовж 90 днів, дозволяють комплексно досліджувати здатність полімерних матеріалів до біорозкладання.

Натурні методи, незважаючи на їх тривалість і трудомісткість, дозволяють отримати найбільш достовірні дані про кінетику і механізм біодеструкції полімерних матеріалів, оскільки в цьому випадку умови випробувань максимально наближені до реальних умов утилізації твердих полімерних відходів [6, 7]. Складність інтерпретації результатів натурних випробувань полягає в тому, що в природному середовищі відбувається безперервна зміна її хімічного і мікробіологічного складу, температури, вологості, кислотності, умов аерування і т. п.

Існує широкий спектр лабораторних і натурних методів дослідження біорозкладності, які мають різні тривалість, рівень регламентації, умови проведення випробувань і визначення показників. Найбільш продуктивним, слід рахувати комплексний підхід до вивчення біодеструкції полімерних матеріалів. Для визначення достовірних кінетичних параметрів і з'ясування механізму цього процесу потрібний порівняльний аналіз результатів ряду незалежних фізико-хімічних, біохімічних, мікробіологічних експериментів, що реалізуються як в лабораторних, так і в природних умовах [8].

Постановка завдання. На стійкість біополімерної композиції до біологічного розкладання впливають великі макроструктурні характеристики (величина пористості, рівномірність розподілу домішок у полімерній масі, особливості обробки поверхні виробів тощо), а також технологічні параметри виготовлення матеріалу та його переробки у виробі. Метою новітніх розробок у галузі створення біорозкладних пластмас є встановлення загальних закономірностей у підборі компонентів і технологічних параметрів при виготовленні матеріалів, що поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик (міцність, екологічну безпеку, та ін.).

Виклад основного матеріалу. Для оцінки здатності до біодеструкції полімер-полімерних сумішей на основі полісахаридів використовували наступні методи дослідження: штурм-тест

ASTM 5209-91; тестування у біогумусі. В основі методу штурм-тесту лежить вимірювання швидкості асиміляції досліджуваного матеріалу у водному розчині у присутності бактеріальної мікрофлори, що реєструється за швидкістю виділення вуглекислого газу в результаті життєдіяльності мікроорганізмів. По зміні обсягу НСІ яка пішла на титрування судили про кількість CO_2 , що виділився. Для дослідження методом лиття під тиском були отримані зразки для випробування механічних властивостей, таких як міцність при розтягу. Цікаво було дослідити не тільки виділення вуглекислого газу, а як зміняться механічні властивості матеріалу під дією біодергації.

На рисунку 1 приведена кінетична крива зміни індексу біорозкладу для полімер-полімерної суміші EVA-крохмаль, на рисунку 2 для суміші СРЕ-крохмаль.

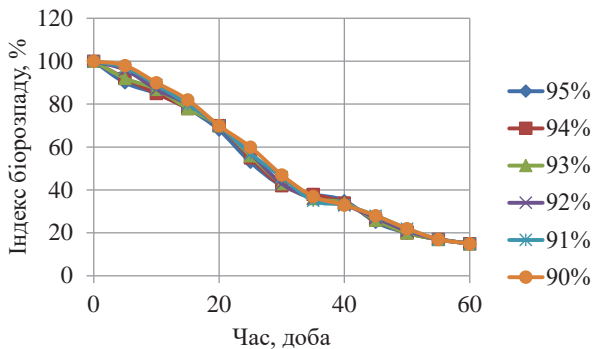


Рис. 1. Кінетична крива зміни індексу біорозкладу для полімер-полімерної суміші EVA-крохмаль

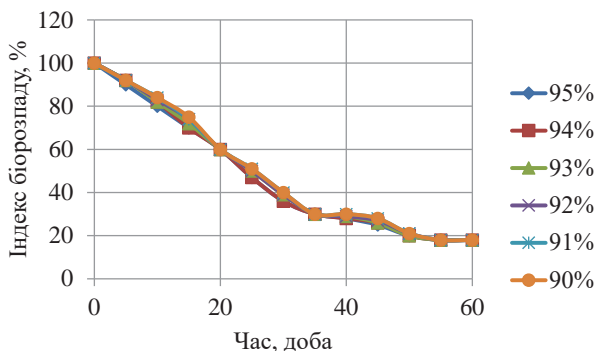


Рис. 2. Кінетична крива зміни індексу біорозкладу для полімер-полімерної суміші СРЕ-крохмаль

Згідно графічних залежностей на рисунках 1 і 2 можна простежити чітку залежність, згідно якої для біорозпаду матеріалу потрібно в середньому 40 діб. За цей проміжок часу індекс біорозпаду знижується до 30–35%. Можна сказати, що найбільш інтенсивне виділення вуглекислого газу спостерігається впродовж перших 30 діб.

Цікавим було дослідити зміни, які відбулися в механічних властивостях зразків впродовж випробувань. Досліджувані зразки піддавали механічним випробуванням через певні проміжки часу. Ці залежності зміни механічних властивостей від часу витримки у водних розчинах з бактеріальною мікрофлорою приведені на рисунках 3 і 4 для полімер-полімерної суміші EVA-крохмаль та суміші СРЕ-крохмаль.

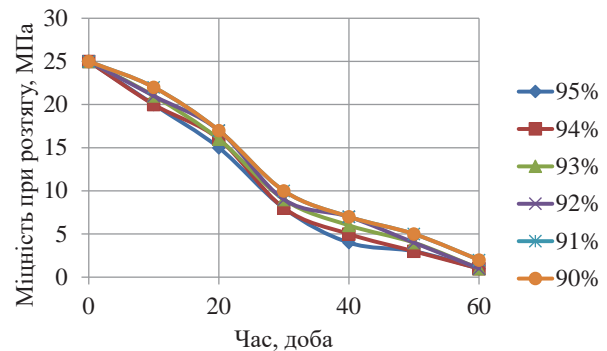


Рис. 3. Залежність зміни механічних властивостей від часу витримки у водних розчинах з бактеріальною мікрофлорою для полімер-полімерної суміші EVA-крохмаль

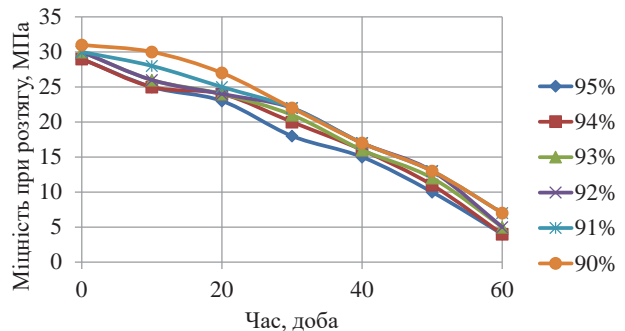


Рис. 4. Залежність зміни механічних властивостей від часу витримки у водних розчинах з бактеріальною мікрофлорою для полімер-полімерної суміші СРЕ-крохмаль

Зважаючи, що полімерні композиції, які піддавалися випробуванням переважно склалися з пластифікованого крохмалю можна зробити висновок: їх загальна біодеструкція – це властивість, яка відноситься до крохмалю, швидкість, з якою відбуваються ці процеси обумовлена концентрацією і якістю суміщення крохмалю з синтетичним полімером.

Щоб підтвердити цей висновок було досліджено біодеструкцію пластифікованого крохмалю. З нього вдалося отримати тільки зразки для випробувань за методом штурм-тесту. Окрім того, механічні властивості таких зразків дуже низькі, тому не було сенсу проводити дослідження щодо їх зниження впродовж випробувань.

На рисунку 5 показана залежність біорозпаду пластифікованого крохмалю від часу. В порівнянні з композитом процес біорозпаду проходить практично в два рази швидше. Це доказує, що навіть невелика кількість синтетичного полімеру, який добре диспергований в полімер-полімерній суміші значно уповільнює процес біодеградації.

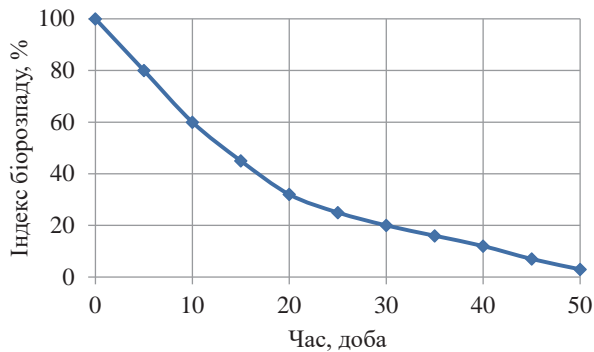


Рис. 5. Залежність біорозпаду пластифікованого крохмалю від часу

З біополімерів виготовляють різноманітні вироби. Переважно це упаковки, як жорстке, так і гнучке. Дослідження біорозкладу жорсткого, «товстостінного» упаковки було проведено вище. Для тестування у біогумусі було виготовлено «тонкі» плівки. За технологічних умов переробки полімер-полімерних сумішей на основі полісахариду стандартними методами переробки можна отримувати плівки товщиною в середньому 50 мкм. Саме такі плівки було досліджено. Зразки плівок було покладено у лоток з ферментованим субстратом на основі модифікованого соняшникового лушпиння у повітропроникних ємностях обсягом 2 дм³ при температурі 23⁰С та вологості 60%, рН 6,8÷7,5. Ступінь деградації досліджували візуально та за зміною фізико-механічних властивостей. Розрахунок ступеня деградації проводили за формулою:

$$\Delta = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

де a_1 – властивість (наприклад, міцність при розтягу) до компостування;

a_0 – властивість після компостування.

У випадку з дослідженням розкладання плівок у біогумусі час їх розпаду складав в середньому 30 (норм) діб. Після цього часу дослідити ступінь деградації було неможливо, тому що плівки повністю втрачали міцність та розпадалися на частки. На рисунку 6 показана залежність ступеня деградації від часу. Зважаючи на те, що кінетика деградації тонких плівок була практично ідентична для концентрації синтетич-

ного полімеру від 5 до 10%, на малюнку показане середнє значення.

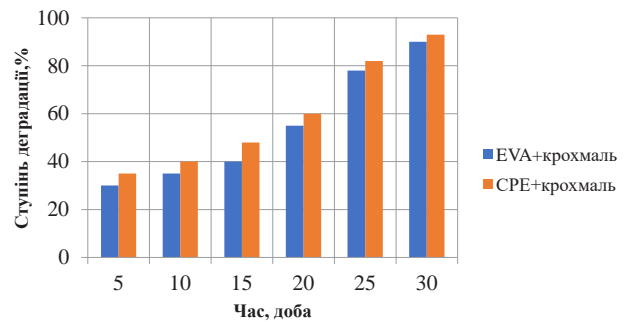


Рис. 6. Залежність ступеня деградації полімерної композиції від часу

Отже, дані випробувань показують, що за стандартом DIN 54900 розроблені композиційні матеріали здатні до компостування: вони проходять «Хімічну перевірку полімерів», «Перевірку на повну біологічну розкладність полімерів у лабораторному досліді» згідно з випробуванням за методом штурм-тесту та «Випробування в практичних умовах» згідно тестування у біогумусі.

Висновки. На основі проведених досліджень здатності до біодеградації полімер-полімерних сумішей на основі пластифікованого кукурудзяного крохмалю з синтетичними полімерами встановлено:

1. Перспективність полімерних композитів, які здатні до біорозкладу, а також композитів, які в основному складаються з відновлюваної сировини рослинного походження.

2. Для біорозпаду матеріалу потрібно в середньому 40 діб. За цей проміжок часу індекс біорозпаду знижується до 30–35%. Тобто, найбільш інтенсивне виділення вуглекислого газу відбувалось впродовж перших 30 діб.

3. За стандартом DIN 54900 розроблені композиційні матеріали здатні до компостування: вони проходять «Хімічну перевірку полімерів», «Перевірку на повну біологічну розкладність полімерів у лабораторному досліді» згідно з випробуванням за Штурм методом та «Випробування в практичних умовах» згідно тестування у біогумусі.

4. Навіть невелика кількість синтетичного полімеру, добре диспергованого в полімер-полімерній суміші значно уповільнює процес біодеградації.

5. Полімерні композиції, які піддавалися випробуванням переважно складалися з пластифікованого крохмалю, тому швидкість процесу розкладу, обумовлена концентрацією і якістю суміщення крохмалю з синтетичним полімером.

Список літератури:

1. Боечко Ф.Ф. Основы химии полимерів/ Ф.Ф. Боечко. К.:Рад. шк., 1988. 198 с.
2. Скляр А.М. Вступ до хімії полімерів./А.М. Скляр. Суми. 2010. 80 с.
3. Evan J., Sikdar S. Biodegradable plastic. An idea whose time has come. Chemtech. 2012. P. 38–42.
4. Wang Xiu Li, Yang Ke-Ke, Wang Yu – Zhong. Properties of starch blends with biodegradable polymers // I. Macromol. Sci. C. – 2003. № 36. p. 385–409.
5. Cross Richard A. Kalra Bhanu Biodegradable polymers for the environment Science. 2002. 297, № 5582б. – p. 803–807.
6. Grandall L. Bioplastics: A burgeoning industry INFORM: Int. News Fats, Oils and Relat. Mater. – 2002. № 8. p. 626–627, 629–630.
7. Stevens Eugene S., Poliks Mark D. Tensile strength measurements on biopolymer films // J. Chem.educ. – 2003. № 7. p. 810–812.
8. Ситар В.І., Сухий К.М., Мітіна Н.Б., Гармаш С.М., Лисиченко Б.О. Створення біодеградуючих композиційних матеріалів на основі полівінілового спирту // Питання хімії та хімічної технології. 2020. № 1. С. 86–91 (Index Scopus)

Minina Yu.O., Mitina N.B., Tretyakoff A.O. STUDY OF THE CONDITIONS OF BIODEGRADATION OF POLYMER-POLYMER MIXTURES IN THE PROCESS OF VERMICULTURE

The article is devoted to the study of polymer waste bioprocessing, which is relevant today and requires careful consideration and prompt resolution. The paper deals with composite materials, namely polymer-polymer blends consisting of natural and synthetic polymers. Plasticized corn starch is used as a natural polymer. It is a full-fledged polymer; i.e., it is capable of transitioning to a viscous state and can be processed using standard methods of processing synthetic polymers. When combined, starch and synthetic polymer form an interpenetrating mesh structure. Composite materials containing 95 to 90 % polysaccharide and only 5 to 10 % synthetic polymer have been created, which provide improved technological properties and biodegradability. Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and chlorinated polyethylene (CPE) were used as synthetic matrix. To evaluate the biodegradability of polymer-polymer blends based on polysaccharides, we used such research methods as the ASTM 5209-91 assault test and vermicompost testing. Based on the research, the prospects of biodegradable polymer composites, as well as composites mainly consisting of renewable raw materials of plant origin, have been established. The aim of the work is to consider the problem of waste polymer products and their accumulation, to study the influence of vermicompost microorganisms on the biodegradability of composite materials. Currently, there is no method of utilization with guaranteed biodegradation, so it is important to study the conditions of biodegradation of polymer-polymer mixtures by biological objects, this process does not require energy and labor costs and does not exclude environmental pollution.

Key words: polymers, waste, waste utilization, biodegradation, copolymer of ethylene with vinyl acetate, chlorinated polyethylene, vermiculture.